

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-045707
(43)Date of publication of application : 27.02.1991

(51)Int.Cl.

D01F 6/26
C08G 73/00

(21)Application number : 01-181922

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 14.07.1989

(72)Inventor : NAKAJIMA TADASHI
KAWAGOE TAKAHIRO

(54) POLYANILINE FIBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title fiber having an excellent electroconductivity and orientation of crystal and suitable for reinforcing material, electroconductive material, antistatic material, electrode material, electrostatic and electromagnetic shield material, flame retardant material, etc., by spinning a high polymer substance consisting essentially of a specific polyaniline (derivative).

CONSTITUTION: The aimed fiber obtained by spinning a high polymer substance consisting essentially of a polyaniline (derivative) being $\leq 25\text{mol\%}$, preferably $\leq 18\text{mol\%}$ in a part kept in a state of quinoid = diimine, 24-97mol% in a part kept in a state of benzonoid = amine, 0-10mol% in a part kept in a state of benzonoid = ammonium salt and 0-45mol% in a part kept in a state of dope = semiquinone radical.

⑪ 公開特許公報 (A) 平3-45707

⑤Int.Cl.⁵D 01 F 6/26
C 08 G 73/00

識別記号

NTB

府内整理番号

7199-4L
8830-4J

④公開 平成3年(1991)2月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑥発明の名称 ポリアニリン繊維

⑦特 願 平1-181922

⑧出 願 平1(1989)7月14日

⑨発明者 中島 正 東京都世田谷区代田2-10-8

⑩発明者 川越 隆博 埼玉県所沢市青葉台1302-57

⑪出願人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号

⑫代理人 弁理士 小島 隆司 外1名

明 索 書

1. 発明の名称

ポリアニリン繊維

2. 特許請求の範囲

1. キノイド=ジイミン状態になっている部分が25モル%以下であるポリアニリン又はその誘導体を主成分とする高分子物質を紡糸したことを特徴とするポリアニリン繊維。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、導電性、配向性に優れ、補強材料、導電性材料、帯電防止材料、電極材料、静電及び電磁シールド材料、難燃材料、強磁性材料等として好適に使用し得るポリアニリン繊維に関する。

従来の技術及び発明が解決しようとする課題

近年、有機導電材料としてポリアニリンが注目されており、電池、センサ、エレクトロミックディスプレイ等の各種分野への応用が提案されている。

ポリアニリンは、通常アニリンを酸化重合することにより得られるが、これを電子材料等として用いる場合、アニリンの酸性水溶液を用いて電解又は触媒により酸化重合したポリアニリンが好適である。この場合、アニリンを酸化重合する方法としては、アニリンの塩酸、ホウフッ化水素酸、硫酸、過塩素酸等による酸性水溶液より電解酸化してポリアニリンを得る方法、及び上記酸性水溶液より過硫酸アンモニウム、塩化第二鉄、重クロム酸カリウム、過マンガン酸カリウム等の酸化剤にてポリアニリンを得る方法が知られている。

このような重合法により得られるポリアニリンは、重合条件により纖維性構造をとり得ることが知られている（特開昭62-177025号公報、特開昭63-22830号公報）。しかしながら、このようなポリアニリン繊維を巨視的なスケールにまで紡績するにはいたっていない。

本発明者らの研究によれば、ポリアニリンはその重合、精製条件を種々調整することにより、ある程度の結晶化が可能であることが見い出されて

おり（特開昭63-46223号公報）、ポリアニリンの紡糸が可能であることが予想される。このようにポリアニリンを紡糸して纖維化することにより高い結晶配向性が実現化されれば、より高い導電性、破断強度、強磁性を示すことが予想され、その用途の拡張が期待できる。

この場合、濃硫酸よりポリアニリンを水中に再沈殿する事により結晶性を付与できるとの報告もあり、紡糸も可能とされている（A. アンドレッタ等：シンセチック メタルス、26（1988）383）が、その広角X線回析写真によれば、ここで得られたポリアニリン纖維は配向性が低く、上記期待に沿うものではない。

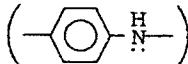
本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、導電性、配向性に優れ、補強材料、導電性材料、帯電防止材料、電極材料、静電及び電磁シールド材料、強磁性材料等として好適に使用し得るポリアニリン纖維を提供することを目的とする。

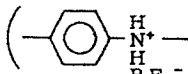
課題を解決するための手段及び作用

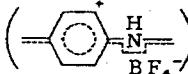
本発明者は、上記目的を達成するため、種々検

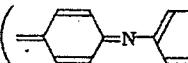
査を行なった結果、キノイド=ジイミン状態になっている部分が25モル%以下であるポリアニリン又はその誘導体を主成分とする高分子化合物を紡糸することにより、高い導電性、結晶配向性を有するポリアニリン纖維が得られることを見い出した。

即ち、本発明者の研究によれば、ポリアニリンは通常下記式（A）～（D）（なお、式（B）、（C）は負イオン種がBF₄⁻の例である）に示す如く、

(——) ... (A)

(——) ... (B)

(——) ... (C)

(——) ... (D)

ベンゾノイド=アミン状態（式A）、ベンゾノイ

ド=アンモニウム塩状態（式B）、ドープ=セミキノンラジカル状態（式C）及びキノイド=ジイミン状態（式D）の混合状態よりなるもので、通常の酸性水溶液中で電解重合又は触媒酸化重合により得られたポリアニリンの各状態の割合は、重合液中でベンゾノイド=アミン状態20～60モル%、ベンゾノイド=アンモニウム塩状態12～25モル%、ドープ=セミキノンラジカル状態30～55モル%、キノイド=ジイミン状態0～5モル%であるが、このポリアニリンは、ベンズキノン、ヒドロキノン、ジフェニルアミンなどの低分子量物質及びアニリンモノマーと重合に用いた酸の塩化物とを大量を含んでいる。そこで、ポリアニリン以外の物質を除去し、ベンゾノイド=アンモニウム塩状態部分を減少させるために水洗を施すと、通常ベンゾノイド=アミン状態40～70モル%、ベンゾノイド=アンモニウム塩状態0～5モル%、ドープ=セミキノンラジカル状態5～15モル%、キノイド=ジイミン状態25～40モル%となる。しかし、上記式（D）に示し

たようにキノイド=ジイミン状態のポリアニリンは、窒素原子に結合する水素原子を持たないので分子間水素結合が生成せず、そのためキノイド=ジイミン状態の含有量が多いと高い配向性が得られないこと、ポリアニリン中の上記キノイド=ジイミン状態部分を25モル%以下とすることにより、このポリアニリンから良好な結晶配向性を有するポリアニリン纖維が紡糸し得ることを見い出し、本発明を完成したものである。

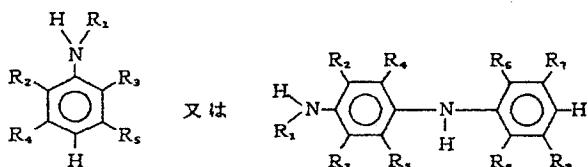
実際、上述した文献において濃硫酸から紡糸されるポリアニリンは、そのキノイド=ジイミン状態部分が可視吸収スペクトルより判断すると25%以上であり、このために配向性が低いものと思われる。

従って、本発明は、キノイド=ジイミン状態になっている部分が25モル%以下であるポリアニリン又はその誘導体を主成分とする高分子物質を紡糸したことを特徴とするポリアニリン纖維を提供するものである。

以下、本発明につき更に詳しく述べる。

本発明に用いるポリアニリン又はその誘導体としては、キノイド=ジイミン状態部分が25モル%以下、好ましくは18モル%以下のものである。また、より好ましくはキノイド=ジイミン状態部分が25モル%以下、特に18モル%以下でベンゾノイド=アミン状態部分が18~100モル%、特に24~97モル%、ベンゾノイド=アンモニウム塩状態部分が0~15モル%、特に0~10モル%、ドープ=セミキノンラジカル状態部分が0~50モル%、特に0~45モル%のポリアニリン又はその誘導体を使用する。

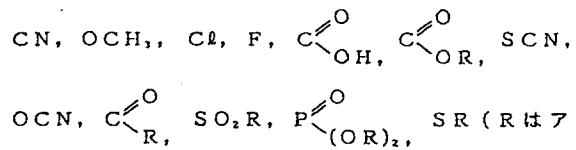
なお、本発明において、ポリアニリンの誘導体としては、



(式中、R₁~R₅は、それぞれ水素原子、アリール基、アルキル基、NO₂、NH₂、CF₃、

化学的方法とを併用する方法、更にはこれにラマン分光分析法やNMR法を組み合わせる方法(特願昭63-142460号公報参照)が好適に用いられるが、便法としては可視吸収スペクトルを用いることもできる。即ち、キノイド=ジイミン状態部分のポリアニリンは500nm付近に吸収を示すので(R. J. キャッシュマン, P. M. マクナマン, S. C. ヤング:ジャーナル オブ エレクトロアナル ケミストリー 291 (1986) 335)、これを利用することができる。この場合、簡易な判定法としては、500nm付近における吸収よりも400nm付近における吸収が大きいことを確認すればよい。

上記ポリアニリン又はその誘導体を主成分とする高分子物質を紡糸する場合、上記高分子物質中のポリアニリン又はその誘導体以外の成分としては、各種ポリアミドやポリエステル等が挙げられ、ポリアニリン又はその誘導体とこれらとの混合物又はこれらのモノマーとの共重合物やブロック重合物とができる。この場合、副成分モノ



リール基又はアルキル基)から選択される互に同一又は異種の基を表わす。)等が挙げられる。

上記ポリアニリン又はその誘導体としては、電解酸化重合法により重合したものでも、触媒酸化重合法により重合したものでもよい。更に、重合したポリアニリン又はその誘導体に各種の酸処理、アルカリ処理、還元処理、酸化処理等を施したものも好適に使用し得るが、特に重合時に塩酸、硫酸、ホウフッ化水素酸を用いて製造し、酸化状態でアルカリ洗浄や過度の洗浄を施していないもの、還元状態で空気中に施設していないものが好適である。

なお、上記キノイド=ジイミン状態部分が25モル%以下のポリアニリン又はその誘導体を特定する方法としては、X線光電子分光分析法と電気

マーに制限はないが、ε-カプロラクタム、アジピン酸、ヘキサメチレンジアミン、テレフタル酸等が好ましい。なお、ポリアニリン又はその誘導体を単独で用いることは無論差支えなく、高分子物質中のポリアニリン又はその誘導体の含有量は50~100モル%とすることが好ましい。

上記高分子物質を紡糸する方法としては、通常良溶剤中に溶解した高分子物質を貧溶剤中に加圧射出する紡糸法が好適に採用される。

ここで、ポリアニリン又はその誘導体の溶剤としては、ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルホキシド、ピリジン、メチルピロリドンなどの有機溶剤及び硫酸、硝酸、王水などの強酸を挙げることができるが、この場合の良溶剤としては、24N以上の硫酸、特に32N以上の硫酸が好ましい。この際、ポリアニリン又はその誘導体のキノイド=ジイミン状態部分は酸性溶液中で若干量がドープ=セミキノンラジカル状態に変化するが、25モル%以上のキノイド=ジイミン状態を含むポリアニリン又はその誘導体を主成分とするもの

を用い、溶液中でキノイド=ジイミン状態部分が25モル%以下とするのは得策ではなく、酸性溶液中のキノイド=ジイミン状態からドーブ=セミキノンラジカル状態への変化は、その効率がきわめて低いので、24N以上の硫酸を良溶剤として用いる場合でも当初よりキノイド=ジイミン状態部分が25モル%以下のポリアニリン又はその誘導体を主成分とする高分子物質を用いることが好ましい。なお、該高分子物質を良溶剤に溶解させる濃度としては1~50%（溶質重量／溶剤体積）、特に10~30%とすることが好ましい。

また、貧溶剤としては、特に制限されないが、濃硫酸を良溶剤とする場合であれば、イオン交換水、蒸留水、2N以下の硫酸、塩酸、アンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、アセトン、アセトニトリル、メタノール、エタノール等を挙げることができる。

上記方法により紡糸する場合、60℃~貧溶剤の凝固点の間の温度、特に10~-10℃の温度で紡糸することが好ましい。なお、その他の条件

は通常の合成繊維の場合と同様の紡糸条件とすることができる。

発明の効果

以上説明したように、本発明のポリアニリン繊維は、導電性、結晶配向性に優れ、補強材料、導電性材料、帯電防止材料、電極材料、静電及び電磁シールド材料、難燃材料、強磁性材料等として好適に使用し得るものである。

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【実施例】

アニリン30cc、36N硫酸17ccを含む水溶液500ccと過硫酸アンモニウム114.5gを含む水溶液500ccとを0℃にて混合、搅拌し、その後静置してポリアニリンを合成した（キノイド=ジイミン状態約0モル%）。このポリアニリンをイオン交換水で洗浄した後、アセトニトリルにて洗浄し、真空乾燥してこれをガラス乳ばちにて微粉化した。

上記微粉状のポリアニリン3gを36N硫酸10ccに溶解したものから、シリソジを用いてイオン交換水中に加圧射出することにより、高配向性のポリアニリン繊維を得た。

出願人 株式会社 ブリヂストン

代理人 弁理士 小島 隆司

(他1名)